

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-25957

(43)公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

C 0 1 G 53/00

C 0 1 G 53/00

A

H 0 1 M 4/04

H 0 1 M 4/04

A

4/58

4/58

Z

10/40

10/40

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-230145

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

(22)出願日 平成9年(1997) 8月27日

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(31)優先権主張番号 特願平9-117341

(72)発明者 砂川 拓也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

(32)優先日 平9(1997) 5月8日

洋電機株式会社内

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(72)発明者 大下 竜司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松川 克明

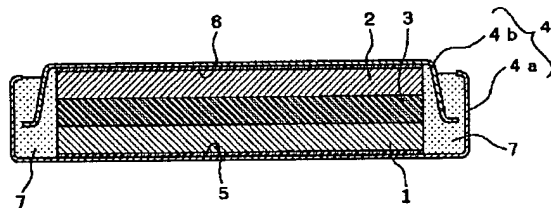
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池及び正極材料の製造方法

(57)【要約】

【目的】 正極材料としてリチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、正極材料を改善して、初期の放電容量及びサイクル特性を向上させる。

【構成】 リチウム-遷移金属複合酸化物を正極材料とする正極1と、負極2と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、正極材料として、少なくともN iとC oとM nとを含むリチウム-遷移金属複合酸化物であって、X線源としてC u-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下になったものを用いた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム-遷移金属複合酸化物を正極材料とする正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極材料として、少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム-遷移金属複合酸化物であって、X線源としてCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下のものを用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 請求項1に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極材料として、 $Li_aCo_bMn_cM_dNi_{1-(b+c+d)}O_2$  (Mは、B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wの中から選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.4$ 、 $0.15 \leq b+c+d \leq 0.5$ の条件を満たす。)で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 請求項1又は2に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極材料として、X線源にCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度をI(003)、 $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度をI(104)とした場合に、I(003)/I(104)の値が0.8以上のリチウム-遷移金属複合酸化物を用いたことを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 請求項1～3の何れか1項に記載した非水電解質二次電池において、上記の正極材料として、少なくともNiとCoとMnとを含む遷移金属の各塩の混合溶液にアルカリ溶液を加え、各遷移金属の水酸化物を共沈させて各遷移金属の複合水酸化物を得た後、この各遷移金属の複合水酸化物にリチウム化合物を混合させ、この混合物を焼成させて得たリチウム-遷移金属複合酸化物を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項5】 請求項1～3の何れか1項に記載した非水電解質二次電池に使用する正極材料を製造するにあたり、少なくともNiとCoとMnとを含む遷移金属の各塩の混合溶液にアルカリ溶液を加え、各遷移金属の水酸化物を共沈させて各遷移金属の複合水酸化物を得た後、この各遷移金属の複合水酸化物にリチウム化合物を混合させ、この混合物を焼成させるようにしたことを特徴とする正極材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極材料に用いた正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池及びこの非水電解質二次電池に用いる正極材料の製造方法に係り、その正極における正極材料を改善して、非水電解質二次電池

におけるサイクル特性や放電容量を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、高出力、高エネルギー密度の新型二次電池の一つとして、電解質に非水電解液等を用い、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力の非水電解質二次電池が利用されるようになった。

【0003】ここで、このような非水電解質二次電池においては、その正極に用いる正極材料として、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能なりチウム-遷移金属複合酸化物が知られており、特に、リチウムコバルト複合酸化物 $LiCoO_2$  やリチウムニッケル複合酸化物 $LiNiO_2$  を使用した場合には4V程度の高い放電電圧が得られ、電池のエネルギー密度を高めることができるという利点があり、このようなリチウム-遷移金属複合酸化物を利用することが検討されている。

【0004】しかし、上記のようなリチウム-遷移金属複合酸化物は結晶が壊れやすく、このリチウム-遷移金属複合酸化物を正極材料に使用した非水電解質二次電池において充放電を繰り返して行なった場合、次第に放電容量が低下し、十分なサイクル特性が得られないという問題があった。

【0005】そこで、近年においては、特開平6-267539号公報に示されるように、正極材料としてリチウムとニッケルとの複合酸化物を用いるにあたり、このリチウムニッケル複合酸化物として、X線源にCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した(003)面のピークの半値幅が $0.14^\circ \sim 0.30^\circ$ の範囲になったものを用いるようにしたり、また特開平8-222223号公報に示されるように、正極材料にリチウムとコバルトとコバルト以外の遷移金属との複合酸化物を用いるにあたり、この複合酸化物として、X線回折測定により測定した(003)面及び(104)面のピークの半値幅が $0.5^\circ$ 以下になったものを用い、非水電解質二次電池におけるサイクル特性及び放電容量を向上させることが提案されている。

【0006】ここで、特開平6-267539号公報に示されるように、正極材料としてリチウムとニッケルとの複合酸化物を用いてその結晶性を制御した場合、その結晶性を制御しないものに比べて、非水電解質二次電池におけるサイクル特性や放電容量がある程度改善されるが、充放電を繰り返して行なうと、依然としてこのリチウム-ニッケル複合酸化物の結晶が壊れ、サイクル特性を十分に改善することができないという問題があった。

【0007】また、特開平8-222223号公報においては、正極材料として、リチウムとコバルトとの複合酸化物の他に、リチウムとコバルトとニッケルとの複合酸化物や、リチウムとコバルトとマンガンとの複合酸化物を用い、これらの複合酸化物の結晶性を上記のように制御することが示されているが、このようにリチウムに

対してコバルトだけを、或はこのコバルトにニッケルとマンガンの何れか一つだけを組み合わせたリチウム複合酸化物を用いた場合においても、その結晶の安定性が十分ではなく、充放電を繰り返して行なうと結晶構造が変化し、サイクル特性を十分に改善することができないという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、正極材料としてリチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、この正極材料を改良し、初期の放電容量を向上させると共に、充放電を繰り返した場合における放電容量の低下を抑制してサイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明の請求項1における非水電解質二次電池においては、上記のような課題を解決するため、リチウム遷移金属複合酸化物を正極材料とする正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極材料として、少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム遷移金属複合酸化物であって、X線源としてCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下のものを用いるようにした。

【0010】そして、この請求項1における非水電解質二次電池のように、その正極材料として、少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム遷移金属複合酸化物であって、X線源としてCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下のものを用いると、リチウムとニッケルの複合酸化物であるLiNiO<sub>2</sub>におけるNiがCoとMnとで置換されてその結晶構造が強化され、サイクル特性が向上すると共に、上記のような結晶特性を有するものを用いると、少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム遷移金属複合酸化物における遷移金属の分布が均一になってリチウムイオンの拡散に適した層間距離を有する部分が多くなり、その放電容量が増大すると考えられる。

【0011】また、上記のような少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム遷移金属複合酸化物として、特に、請求項2に示すように、Li<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>Mn<sub>c</sub>M<sub>d</sub>Ni<sub>1-(b+c+d)</sub>O<sub>2</sub> (Mは、B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wの中から選択される少なくとも一種の元素であり、 $0<a<1.2$ 、 $0.1\leq b\leq 0.5$ 、 $0.05\leq c\leq 0.4$ 、 $0.01\leq d\leq 0.4$ 、 $0.15\leq b+c+d\leq 0.5$ の条件を満たす。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を使用

すると、LiNiO<sub>2</sub>におけるNiが、CoとMnの他に上記のMとして示した少なくとも一種の元素で置換されて、このリチウム遷移金属複合酸化物における電子状態が変化し、充放電を繰り返して行なった場合に、Mnが非水電解質中に溶出するのが抑制されて、さらにサイクル特性が向上するようになる。

【0012】また、請求項3に示すように、上記の正極材料として、X線源にCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度をI(003)、 $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度をI(104)とした場合に、I(003)/I(104)の値が0.8以上のものを用いると、より放電容量が向上されるようになる。

【0013】すなわち、リチウムとニッケルの複合酸化物としては、LiNiO<sub>2</sub>の他にリチウムイオンの吸蔵・放出能力が弱いLi<sub>2</sub>Ni<sub>8</sub>O<sub>10</sub>等が存在し、このLi<sub>2</sub>Ni<sub>8</sub>O<sub>10</sub>の割合が増加すると、上記のI(003)/I(104)の値が低くなって放電容量が低下するためである。

【0014】ここで、上記の請求項1に示すように、少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム遷移金属複合酸化物において、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下になったリチウム遷移金属複合酸化物を得るにあたっては、リチウムに対してNi, Co, Mn等の遷移金属を均一に混合させる必要があり、例えば、この正極材料を構成するこれらの原料に非常に粒径の小さなものを用いて混合させた混合物を用いたり、これらの原料を溶解させた溶液から溶媒を蒸発除去させ、その残存物を混合物として用いたりし、このような混合物を熱処理して上記のようなリチウム遷移金属複合酸化物を得ることができる。

【0015】ここで、正極材料に使用する上記のリチウム遷移金属複合酸化物は、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が小さいほど、その結晶構造の乱れが少なくなって高い放電容量を有するようになるため、上記のピークの半値幅が小さいほど好ましく、このため、請求項4に示すように、正極材料として、請求項5に示すように、少なくともNiとCoとMnとを含む遷移金属の各塩の混合溶液にアルカリ溶液を加え、各遷移金属の水酸化物を共沈させて各遷移金属の複合水酸化物を得た後、この各遷移金属の複合水酸化物にリチウム化合物を混合させ、この混合物を焼成させて製造したリチウム遷移金属複合酸化物を用いることが好ましい。

【0016】そして、請求項5に示すようにして製造したリチウム遷移金属複合酸化物においては、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $15^\circ$ 前後になって結晶構造の乱れが少なくなり、こ

のような正極材料を用いた請求項4の非水電解質二次電池においては、さらに高い放電容量が得られるようになる。なお、正極材料に使用する上記のリチウム-遷移金属複合酸化物を製造する方法は、特に上記のような方法に限られず、上記のピークの半値幅がさらに小さくなったリチウム-遷移金属複合酸化物を用いることも当然可能である。

【0017】また、この発明における非水電解質二次電池において、その負極に使用する負極材料としては公知のものを用いることができ、例えば、金属リチウム、 $\text{Li-Al}$ 、 $\text{Li-In}$ 、 $\text{Li-Sn}$ 、 $\text{Li-Pb}$ 、 $\text{Li-Bi}$ 、 $\text{Li-Ga}$ 、 $\text{Li-Sr}$ 、 $\text{Li-Si}$ 、 $\text{Li-Zn}$ 、 $\text{Li-Cd}$ 、 $\text{Li-Ca}$ 、 $\text{Li-Ba}$ 等のリチウム合金の他に、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料を用いることができる。

【0018】また、この発明の非水電解質二次電池における上記の非水電解質としては、従来より使用されている公知の非水電解液等を用いることができ、この非水電解液における溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、ジメチルスルホラン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル等の溶媒を1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0019】また、この非水電解液において、上記の溶媒に溶解させる溶質としても公知の溶質を用いることができ、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiOSO}_2(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3$ 等のリチウム化合物を使用することができる。

【0020】

【実施例】以下、この発明の非水電解質二次電池について、実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例における非水電解質二次電池の場合、初期の放電容量が向上されると共に充放電サイクル特性も向上されることを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における非水電解質二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0021】(実施例1～17及び比較例1～3)これらの実施例及び比較例においては、下記のようにして作製した正極と負極と非水電解液とを用い、図1に示すよ

うな扁平なコイン型になったリチウム二次電池を作製した。

【0022】[正極の作製]正極を作製するにあたっては、 $\text{LiOH}$ に対して、平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ とをそれぞれ所定のモル比で加え、これらを石川式らいかい乳鉢を用いて混合させた後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において $800^\circ\text{C}$ で8時間熱処理を行なって、 $\text{Li}$ と $\text{Ni}$ と $\text{Co}$ と $\text{Mn}$ と $\text{Al}$ とが下記の表1及び表2に示すようなモル比になった各リチウム-遷移金属複合酸化物を作製し、これらを石川式らいかい乳鉢を用いて粉碎して、それぞれ平均粒径が約 $5\mu\text{m}$ になった各正極材料を得た。

【0023】そして、これらの各正極材料と、導電剤であるアセチレンブラックと、結着剤であるポリフッ化ビニリデンとをそれぞれ90:6:4の重量比になるように混練して各正極合剤を作製し、これらの各正極合剤をそれぞれ $2\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧して直径 $20\text{mm}$ の円板状に成形した後、真空中においてこれを $250^\circ\text{C}$ で2時間熱処理して各正極を作製した。

【0024】[負極の作製]負極を作製するにあたっては、所定の厚みになったリチウム-アルミニウム合金の圧延板を直径 $20\text{mm}$ の円板状に打ち抜いて負極を作製した。

【0025】[非水電解液の作製]非水電解液を作製するにあたっては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを1:1の体積比で混合させた混合溶媒に、溶質として $\text{LiPF}_6$ を $1\text{mol/l}$ の割合で溶解させて非水電解液を作製した。

【0026】[電池の作製]電池を作製するにあたっては、図1に示すように、上記のようにして作製した各正極1をそれぞれ正極集電体5に取り付けると共に上記の負極2を負極集電体6に取り付け、イオン透過性のポリプロピレンフィルムで構成されたセパレータ3に上記の非水電解液を含浸させ、このセパレータ3を上記の各正極1と負極2との間に介在させて、これらを正極缶4aと負極缶4bとで形成される各電池ケース4内にそれぞれ収容させ、正極集電体5を介して正極1を正極缶4aに接続させる一方、負極集電体6を介して負極2を負極缶4bに接続させ、この正極缶4aと負極缶4bとを絶縁パッキン7によって電気的に絶縁させて、実施例1～17及び比較例1～3の各リチウム二次電池を作製した。

【0027】(実施例18)この実施例においては、 $\text{LiOH}$ に対して平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを上記の実施例5と同じモル比で加え、これらを石川式らいかい乳鉢を用いて混合させた後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において $800^\circ\text{C}$ で20時間熱処理を行なうようにし、それ以外については、上記の実施例1～17

及び比較例1〜3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0028】(実施例19) この実施例においては、LiOHに対して平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを上記の実施例5と同じモル比で加え、これらを石川式らいかい乳鉢を用いて混合させた後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において $850^\circ\text{C}$ で8時間熱処理を行なうようにし、それ以外については、上記の実施例1〜17及び比較例1〜3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0029】(実施例20) この実施例においては、正極を作製するにあたり、攪拌槽内に硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンの混合溶液を、各遷移金属のモル比が $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=0.9:0.01:0.09$ の割合になるように調製し、この混合溶液中に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に投入しながら攪拌させて、各遷移金属の水酸化物を共沈させた。このようにすると、水酸化ニッケル中におけるニッケル原子の一部が、コバルト原子とマンガン原子とによって均一に置換されたような構造を有する組成式 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.09}(\text{OH})_2$ で示される遷移金属複合水酸化物が得られた。

【0030】そして、この遷移金属複合水酸化物とLiOHとを、Liと遷移金属元素の総量とが1:1のモル比となるように混合させ、この混合物を乾燥空気雰囲気下において $800^\circ\text{C}$ で8時間熱処理してリチウム-遷移金属複合酸化物を作製し、このリチウム-遷移金属複合酸化物を用いて、上記の実施例1〜17及び比較例1〜3の場合と同様にして正極を作製すると共にリチウム二次電池を作製した。

【0031】(実施例21) この実施例においては、正極を作製するにあたり、攪拌槽内に硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンの混合溶液を、各遷移金属のモル比が $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=0.5:0.4:0.1$ の割合になるように調製し、この混合溶液中に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に投入しながら攪拌させて、各遷移金属の水酸化物を共沈させた。このようにすると、水酸化ニッケル中におけるニッケル原子の一部が、コバルト原子とマンガン原子とによって均一に置換されたような構造を有する組成式 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ で示される遷移金属複合水酸化物が得られた。

【0032】そして、その後は、上記の実施例20の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0033】(実施例22) この実施例においては、正極を作製するにあたり、攪拌槽内に硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンと硫酸アルミニウムの混合溶液を、各遷移金属のモル比が $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}:\text{Al}=0.84:0.1:0.05:0.01$ の割合になるように調製し、この混合溶液中に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に投入しながら攪拌させて、各遷移金属の水酸化

物を共沈させた。このようにすると、水酸化ニッケル中におけるニッケル原子の一部が、コバルト原子とマンガン原子とアルミニウム原子とによって均一に置換されたような構造を有する組成式 $\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.01}(\text{OH})_2$ で示される遷移金属複合水酸化物が得られた。

【0034】そして、その後は、上記の実施例20の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0035】(実施例23) この実施例においては、正極を作製するにあたり、攪拌槽内に硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンと硫酸アルミニウムの混合溶液を、各遷移金属のモル比が $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}:\text{Al}=0.5:0.1:0.39:0.01$ の割合になるように調製し、この混合溶液中に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に投入しながら攪拌させて、各遷移金属の水酸化物を共沈させた。このようにすると、水酸化ニッケル中におけるニッケル原子の一部が、コバルト原子とマンガン原子とアルミニウム原子とによって均一に置換されたような構造を有する組成式 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.39}\text{Al}_{0.01}(\text{OH})_2$ で示される遷移金属複合水酸化物が得られた。

【0036】そして、その後は、上記の実施例20の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0037】(比較例4) この比較例においては、平均粒径が $10\mu\text{m}$ と粒径の大きな $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを用い、LiOHに対してこれらを上記の実施例5と同じモル比で加えるようにし、それ以外については、上記の実施例1〜17及び比較例1〜3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0038】(比較例5) この比較例においては、上記の比較例4と同様に、平均粒径が $10\mu\text{m}$ と粒径の大きな $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを用い、LiOHに対してこれらを上記の実施例5と同じモル比で加え、これらを石川式らいかい乳鉢を用いて混合させた後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において $800^\circ\text{C}$ で20時間保持させるという熱処理を行なうようにし、それ以外については、上記の実施例1〜17及び比較例1〜3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0039】(比較例6) この比較例においては、上記の比較例4と同様に、平均粒径が $10\mu\text{m}$ と粒径の大きな $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを用い、LiOHに対してこれらを上記の実施例5と同じモル比で加え、これらを石川式らいかい乳鉢を用いて混合させた後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において $850^\circ\text{C}$ で8時間熱処理を行なうようにし、それ以外については、上記の実施例1〜17及び比較例1〜3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0040】(比較例7)この比較例においては、正極を作製するにあたり、攪拌槽内で濃度1Nの硫酸ニッケル水溶液中に核となる水酸化ニッケル粒子を分散させ、この中にフレーク状の水酸化ナトリウム粒子を投入し、これを攪拌しながら液温を40℃に保ち、さらに硫酸ニッケル水溶液と水酸化ナトリウム粉末とを加えながら攪拌し、球状になった水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を得た。

【0041】そして、この $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{LiOH}$ とを、 $\text{Li}:\text{Ni}$ が1:1のモル比となるように混合させ、その後は、上記の実施例1~17及び比較例1~3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0042】(比較例8)この比較例においては、正極を作製するにあたり、上記の比較例7と同様にして得た球状の水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を用い、この $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{LiOH}$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ とを、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}$ が1:0.8:0.2のモル比になるように混合させ、その後は、上記の実施例1~17及び比較例1~3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0043】(比較例9)この比較例においては、正極を作製するにあたり、 $\text{LiOH}$ に対して、上記の比較例4と同様に平均粒径が $10\mu\text{m}$ と粒径の大きな $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を用い、 $\text{Li}:\text{Ni}$ が1:1のモル比となるように混合させ、その後は、上記の実施例1~17及び比較

例1~3の場合と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0044】ここで、上記の実施例1~23及び比較例1~9の各リチウム二次電池における各正極材料について、X線源として $\text{Cu-K}\alpha$ を用いた粉体X線回折測定によって $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅を求めると共に、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度 $I(003)$ と $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度 $I(104)$ とからピーク強度比 $[I(003)/I(104)]$ を求め、これらの結果を下記の表1及び表2に合わせて示した。

【0045】また、上記のようにして作製した実施例1~23及び比較例1~9の各リチウム二次電池をそれぞれ充電電流 $0.5\text{mA}/\text{cm}$ で充電終止電圧4.25Vまで充電させた後、放電電流 $0.5\text{mA}/\text{cm}$ で放電終止電圧2.75Vまで放電させ、これを1サイクルとして充放電を繰り返して行ない、各リチウム二次電池における1サイクル目の放電容量を求めると共に、放電容量が1サイクル目における放電容量の90%を下回るまでのサイクル数を求め、これらの結果を下記の表1及び表2に合わせて示した。

【0046】

【表1】

	リチウム遷移金属複合酸化物					半値幅 (°)	ピーク 強度比	サイクル数 (回)	放電容量 (mAh/g)
	Li	Ni	Co	Mn	Al				
実施例 1	1.00	0.90	0.01	0.09	0.00	0.17	1.8	150	210
実施例 2	1.00	0.90	0.09	0.01	0.00	0.18	1.5	142	205
実施例 3	1.00	0.50	0.10	0.40	0.00	0.20	1.7	147	200
実施例 4	1.00	0.50	0.40	0.10	0.00	0.22	1.3	151	202
実施例 5	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.21	0.8	192	199
実施例 6	1.00	0.74	0.20	0.05	0.01	0.20	1.2	196	201
実施例 7	1.00	0.50	0.44	0.05	0.01	0.21	1.3	188	198
実施例 8	1.00	0.74	0.10	0.15	0.01	0.18	1.7	184	205
実施例 9	1.00	0.50	0.10	0.39	0.01	0.19	1.5	186	210
実施例 10	1.00	0.74	0.10	0.05	0.11	0.19	1.4	190	197
実施例 11	1.00	0.50	0.10	0.01	0.39	0.20	1.2	189	199
実施例 12	1.00	0.89	0.05	0.05	0.01	0.19	1.8	142	202
実施例 13	1.00	0.88	0.10	0.01	0.01	0.18	1.4	140	203
実施例 14	1.00	0.85	0.10	0.05	0.00	0.16	1.3	138	198
実施例 15	1.00	0.49	0.45	0.05	0.01	0.18	1.9	145	200
実施例 16	1.00	0.49	0.10	0.40	0.01	0.20	1.6	140	201
実施例 17	1.00	0.49	0.10	0.05	0.36	0.19	1.8	139	198
実施例 18	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.20	0.7	191	185
実施例 19	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.21	0.6	190	187
実施例 20	1.00	0.90	0.01	0.09	0.00	0.15	1.7	148	224
実施例 21	1.00	0.50	0.40	0.10	0.00	0.15	1.5	149	219
実施例 22	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.15	1.2	193	212
実施例 23	1.00	0.50	0.10	0.39	0.01	0.15	1.4	189	230

【0047】

【表2】

	リチウム遷移金属複合酸化物					半値幅 (°)	ピーク 強度比	サイクル数 (回)	放電容量 (mAh/g)
	Li	Ni	Co	Mn	Al				
比較例1	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.17	1.1	60	160
比較例2	1.00	0.90	0.10	0.00	0.00	0.18	1.3	57	154
比較例3	1.00	0.90	0.00	0.10	0.00	0.20	1.3	61	155
比較例4	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.34	1.5	187	150
比較例5	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.37	1.7	190	153
比較例6	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.37	1.7	186	154
比較例7	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.15	2.0	58	163
比較例8	1.00	0.80	0.20	0.00	0.00	0.17	1.9	61	167
比較例9	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.23	1.9	42	150

【0048】この結果、実施例1～23のリチウム二次電池と比較例1～3、7～9のリチウム二次電池とを比較すると、正極材料として、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下になったリチウム遷移金属複合酸化物を用いた場合においても、実施例1～23のように正極材料として少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム遷移金属複合酸化物を用いた各リチウム二次電池は、Niの他にCoとMnの少なくとも一つが欠けているリチウム遷移金属複合酸化物を用いた比較例1～3、7～9の各リチウム二次電池に比べて、サイクル特性や初期の放電容量が著しく向上していた。

【0049】また、正極材料に用いるリチウム遷移金属複合酸化物において、LiとNiとCoとMnとAlのモル比が同じになった実施例5、22の各リチウム二次電池と、比較例4～6の各リチウム二次電池とを比較すると、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下になった正極材料を用いた実施例5、22の各リチウム二次電池は、半値幅が上記の $0.22^\circ$ より大きい正極材料を用いた比較例4～6の各リチウム二次電池に比べて、初期の放電容量が著しく向上していた。

【0050】また、正極材料に用いるリチウム遷移金属複合酸化物において、LiとNiとCoとMnとAlのモル比が対応した実施例1、4、5、9の各リチウム二次電池と、実施例20～23の各リチウム二次電池とを比較した場合、平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ の小さな粒径の各遷移金属の水酸化物を混合させて、この混合物を処理して正極を作製した実施例1、4、5、9の各リチウム二次電池に比べて、Ni、Co、Mn、Alの各硫酸塩の混合溶液を中和させて各遷移金属の水酸化物を共沈させ、このように共沈された遷移金属の水酸化物を処理して正極を作製した実施例20～23の各リチウム二次電池の方が、初期の放電容量が向上していた。

【0051】これは、実施例20～23の各リチウム二次電池のように、各遷移金属の硫酸塩の混合溶液にアルカリ溶液を加え、この混合溶液を中和させて各遷移金属の水酸化物を共沈させた場合、平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ の小さな粒径の各遷移金属の水酸化物を混合させた場合に比べて、 $\text{LiNiO}_2$ の構造を損なうことなく、リチウム遷移金属複合酸化物を作製することができ、このため、リチウムイオンの拡散に適した結晶構造を有する部分が増えて、初期の放電容量がさらに向上したものと考えられる。

【0052】また、実施例1～23のリチウム二次電池を比較した場合、その正極材料として、前記の請求項2に示す $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d\text{Ni}_{1-(b+c+d)}\text{O}_2$  (Mは、B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wの中から選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.4$ 、 $0.15 \leq b+c+d \leq 0.5$ の条件を満たす。)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いた実施例5～11、18、19、22、23の各リチウム二次電池は、これ以外のリチウム遷移金属複合酸化物を用いた実施例1～4、12～17、20、21の各リチウム二次電池に比べて、さらにサイクル特性が向上していた。

【0053】また、実施例1～17のリチウム二次電池と実施例18、19のリチウム二次電池を比較した場合、 $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度 $I(003)$ と $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度 $I(104)$ とのピーク強度比 $[I(003)/I(104)]$ が0.8以上になった正極材料を使用した実施例1～17のリチウム二次電池は、 $I(003)/I(104)$ が0.8より低い正極材料を使用した実施例18、19のリチウム二次電池に比べて、放電容量がさらに向上していた。

【0054】なお、上記の実施例においては、正極材料

として使用するリチウム-遷移金属複合酸化物において、NiとCoとMnの他にAlを用いた例を示しただけであるが、Alの代わりにB, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wからなる群から選択される少なくとも一種の元素を用いた場合においても同様の結果が得られる。

【0055】また、上記の実施例においては、リチウム-遷移金属複合酸化物を作製する原料にNi, Co, Mn, Alの酸化物や水酸化物を用いたが、この原料にNi, Co, Mn, Alの硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩等を用いるようにしてもよい。

【0056】また、上記の実施例20~23においては、遷移金属複合水酸化物を得る原料として、Ni, Co, Mn, Alの硫酸塩を用いるようにしたが、使用する原料は、中和反応によって各遷移金属の水酸化物のみが沈殿するものであればよく、Ni, Co, Mn, Alの酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩等を用いるようにしてもよい。

【0057】また、上記の実施例20~23においては、上記のNi, Co, Mn, Alの硫酸塩の混合溶液を中和させて、各遷移金属の水酸化物を共沈させるアルカリ溶液に水酸化ナトリウム溶液を用いたが、このアルカリ溶液は中和反応により各遷移金属の水酸化物のみを共沈させることができるものであればよく、例えば、水酸化リチウム溶液、水酸化カリウム溶液、水酸化セシウム溶液等を用いるようにしてもよい。

【0058】また、上記の実施例20~23においては、上記のNi, Co, Mn, Alの硫酸塩の混合溶液に水酸化ナトリウムを加えて各遷移金属の水酸化物を共沈させるようにしただけであるが、この場合に、アンモニアなどのpH調整剤を加え、各遷移金属の水酸化物の生成速度を調整して、各遷移金属が均一に複合化されるようにしてもよい。

【0059】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明の請求項1における非水電解質二次電池においては、その正極材料として、少なくともNiとCoとMnとを含むリチウム-遷移金属複合酸化物であって、X線源としてCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの半値幅が $0.22^\circ$ 以下のものを用いるようにしたため、リチウムとニッケルの複合酸化物であるLiNiO<sub>2</sub>におけるNiがCoとMnとで置換されてその結晶構造が強化されると共に、少なくともNiとCoとMnとを含むリ

チウム-遷移金属複合酸化物における遷移金属の分布が均一になってリチウムイオンの拡散に適した層間距離を有する部分が多くなった。

【0060】この結果、この発明の請求項1における非水電解質二次電池においては、初期の放電容量が向上すると共に、充放電を繰り返した場合における放電容量の低下も抑制されてサイクル特性が向上した。

【0061】また、この発明の請求項2に示すように、上記の正極材料に、Li<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>Mn<sub>c</sub>M<sub>d</sub>Ni<sub>1-(b+c+d)</sub>O<sub>2</sub> (Mは、B, Al, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Wの中から選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 < a < 1$ 、 $2 \cdot 0.1 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.4$ 、 $0.15 \leq b+c+d \leq 0.5$ の条件を満たす。)で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物を使用すると、非水電解質二次電池におけるサイクル特性にさらに向上された。

【0062】また、この発明の請求項3に示すように、上記の正極材料として、X線源にCu-K $\alpha$ を用いた粉体X線回折測定により測定した $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度をI(003)、 $2\theta=44.54\pm0.25^\circ$ の範囲に存在するピークの強度をI(104)とした場合に、 $I(003)/I(104)$ の値が0.8以上のものを用いると、非水電解質二次電池における放電容量がさらに向上された。

【0063】また、この発明の請求項4に示すように、上記の請求項1~3の非水電解質二次電池における正極材料として、請求項5に示すように、少なくともNiとCoとMnとを含む遷移金属の各塩の混合溶液にアルカリ溶液を加え、各遷移金属の水酸化物を共沈させて各遷移金属の複合水酸化物を得た後、この各遷移金属の複合水酸化物にリチウム化合物を混合させ、この混合物を焼成させて製造したリチウム-遷移金属複合酸化物を用いると、このリチウム-遷移金属複合酸化物における遷移金属の分布が均一になって、結晶構造の乱れが少なくなり、非水電解質二次電池における放電容量がさらに向上した。

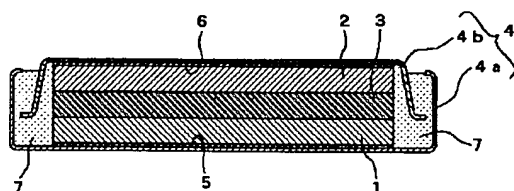
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例及び比較例の各リチウム二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-025957**

(43)Date of publication of application : **29.01.1999**

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

C01G 53/00

H01M 4/04

H01M 4/58

H01M 10/40

---

(21)Application number : **09-230145**

(71)Applicant : **SANYO ELECTRIC CO  
LTD**

(22)Date of filing : **27.08.1997**

(72)Inventor : **SUNAKAWA TAKUYA  
OSHITA RYUJI  
WATANABE HIROSHI  
NOMA TOSHIYUKI  
NISHIO KOJI**

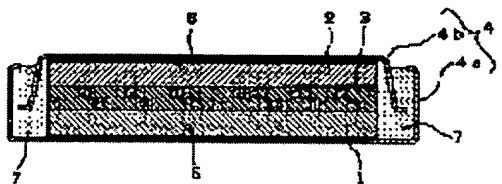
---

(30)Priority

Priority number : **09117341** Priority date : **08.05.1997** Priority country : **JP**

---

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND  
MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE MATERIAL**



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance initial discharging capacity and cycle characteristics by improving a positive electrode material in a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with a positive electrode using lithium transition metal composite oxide as the positive electrode material, negative electrode and nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery provided with a positive electrode 1 using lithium-transition metal composite oxide as a positive electrode material, negative electrode 2, and nonaqueous electrolyte, has as the positive electrode material, the lithium-transition metal composite oxide including at least Ni, Co, and Mn. The same whose half width of a peak existing in the range of  $2\theta=18.71\pm0.25^\circ$  measured by powder X-rays diffractometry using Cu-K $\alpha$  as an X-rays source is  $0.22^\circ$  or less is

used.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3561607

[Date of registration] 04.06.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the positive electrode which uses a lithium-transition-metals multiple oxide as a positive-electrode ingredient, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte As the above-mentioned positive-electrode ingredient, it is the lithium-transition-metals multiple oxide which contains nickel, and Co and Mn at least. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by the full width at half maximum which exists in the range of  $2\theta=18.71^{*}0.25$  degree measured by fine-particles X diffraction measurement using Cu-Kalpha as an X line source using a thing 0.22 degrees or less.

[Claim 2] It sets to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery indicated to claim 1, and is  $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Mn}_d\text{Ni}_{1-(b+c+d)}\text{O}_2$  (M) as the above-mentioned positive-electrode ingredient. at least, it is a kind of element chosen from B, aluminum, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, and W, and the conditions of  $0 < a < 1.2$ ,  $0.1 \leq b \leq 0.5$ ,  $0.05 \leq c \leq 0.4$ ,  $0.01 \leq d \leq 0.4$ , and  $0.15 \leq b+c+d \leq 0.5$  are fulfilled. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by using the lithium-transition-metals multiple oxide expressed.

[Claim 3] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery indicated to claim 1 or 2 as the above-mentioned positive-electrode ingredient The reinforcement of the peak which exists in the range of  $2\theta=18.71^{*}0.25$  degree measured by fine-particles X diffraction measurement which used Cu-Kalpha for X line source I (003), It is I (104) about the reinforcement of the peak which exists in the range of  $2\theta=44.54^{*}0.25$  degree. When it carries out, it is I (003)/I (104). Nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 2 characterized by a value using 0.8 or more lithium-transition-metals multiple oxides.

[Claim 4] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery indicated in any 1 term of claims 1-3 As the above-mentioned positive-electrode ingredient, an alkali solution is added to the mixed solution of each salt of the transition metals which contain nickel, and Co and Mn at least. The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by using the lithium-transition-metals multiple oxide which the compound hydroxide of each of these transition metals was made to mix a lithium compound, was made to calcinate this mixture, and was obtained after carrying out coprecipitation of the hydroxide of each transition metals and obtaining the compound hydroxide of each transition metals.

[Claim 5] In manufacturing the positive-electrode ingredient used for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery indicated in any 1 term of claims 1-3 An alkali solution is added to the mixed solution of each salt of the transition metals which contain nickel, and Co and Mn at least. The manufacture approach of the positive-electrode ingredient characterized by making the compound hydroxide of each of these transition metals mix a lithium compound, and making it make this mixture calcinate after carrying out coprecipitation of the hydroxide of each transition metals and obtaining the compound hydroxide of each transition metals.

---

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the positive-electrode ingredient used for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the positive electrode which used the lithium-transition-metals multiple oxide for the positive-electrode ingredient, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte, and this nonaqueous electrolyte rechargeable battery, improves the positive-electrode ingredient in that positive electrode, and has the description at the point it was made to raise the cycle property and discharge capacity in a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, as one of the new style rechargeable batteries of high power and a high energy consistency, nonaqueous electrolyte etc. is used for an electrolyte and oxidation of a lithium and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using reduction of high electromotive force came to be used.

[0003] In such a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, the occlusion of a lithium ion and the lithium-transition-metals multiple oxide which can be emitted are known as a positive-electrode ingredient used for the positive electrode here, and it is the lithium cobalt multiple oxide  $\text{LiCoO}_2$  especially. Lithium nickel multiple oxide  $\text{LiNiO}_2$  When it is used, about [ 4V ] high discharge voltage is obtained, there is an advantage that the energy density of a cell can be raised, and using such a lithium-transition-metals multiple oxide is examined.

[0004] However, discharge capacity fell gradually and the above lithium-transition-metals multiple oxides had the problem that sufficient cycle property was not acquired, when a crystal tends to have broken, and charge and discharge were repeated in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used this lithium-transition-metals multiple oxide for the positive-electrode ingredient and were performed.

[0005] Then, in recent years, as shown in JP,6-267539,A [ using the multiple oxide of a lithium and nickel as a positive-electrode ingredient ] as this lithium nickel multiple oxide As what became the range whose full width at half maximum of the field (003) measured by fine-particles X diffraction measurement which used Cu-Kalpha for X line source is 0.14 degrees - 0.30 degrees is used and it is shown in JP,8-222223,A In using a multiple oxide with transition metals other than a lithium, cobalt, and cobalt for a positive-electrode ingredient as this multiple oxide Raising the cycle property and discharge capacity in a nonaqueous electrolyte rechargeable battery is proposed using that from which the full width at half maximum of the field (003) measured by X diffraction measurement and (104) a field became 0.5 degrees or less.

[0006] Although the cycle property and discharge capacity in a nonaqueous electrolyte rechargeable battery are improved to some extent here compared with what does not control the crystallinity when the crystallinity is controlled using the multiple oxide of a lithium and nickel as a positive-electrode ingredient as shown in JP,6-267539,A When carried out by repeating charge and discharge, the crystal of this lithium-nickel multiple oxide still broke, and there was a problem that a cycle property was not fully improvable.

[0007] Moreover, it sets to JP,8-222223,A. Although using the multiple oxide of a lithium, cobalt, and nickel and the multiple oxide of a lithium, cobalt, and manganese other than the multiple oxide of a lithium and cobalt, and controlling the crystallinity of these multiple oxides as mentioned above as a positive-electrode ingredient is shown Or when the lithium multiple oxide which combined only any one of nickel and the manganese with this cobalt is used, it also sets. thus, a lithium -- receiving -- cobalt -- The stability of the crystal was not enough, and when carried out by repeating charge and discharge, the crystal structure changed, and there was a problem that a cycle property was not fully improvable.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it a technical problem to solve the above problems in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the positive electrode which used the lithium transition-metals multiple oxide as a positive-electrode ingredient, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte, and it makes it a technical problem to obtain the nonaqueous-electrolyte rechargeable battery which controlled the fall of the discharge capacity at the time of repeating charge and discharge, and was excellent in the cycle property while improving this positive-electrode ingredient and raising an early discharge capacity.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery in claim 1 of this invention In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the positive electrode which uses a lithium-transition-metals multiple oxide as a positive-electrode ingredient, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte in order to solve the above technical problems As the above-mentioned positive-electrode ingredient, it is the lithium-transition-metals multiple oxide which contains nickel, and Co and Mn at least. The full width at half maximum which exists in the range of  $2\theta=18.71^{\circ}\pm 0.25$  degree measured by fine-particles X diffraction measurement using Cu-Kalpha as an X line source used the thing 0.22 degrees or less.

[0010] Like the nonaqueous electrolyte rechargeable battery in this claim 1, and as that positive-electrode ingredient It is the lithium-transition-metals multiple oxide which contains nickel, and Co and Mn at least. 2 measured by fine-particles X diffraction measurement using Cu-Kalpha as an X line source -- the full width at half maximum which exists in the range of  $\theta=18.71^{\circ}\pm 0.25$  degrees -- 0.22 degrees or less, if it uses LiNiO<sub>2</sub> which is the multiple oxide of a lithium and nickel While nickel which can be set is permuted from Co and Mn, the crystal structure is strengthened and a cycle property improves If what has the above crystal properties is used, distribution of the transition metals in the lithium-transition-metals multiple oxide which contains nickel, and Co and Mn at least will become homogeneity, the part which has the distance between layers suitable for diffusion of a lithium ion will increase, and it will be thought that the discharge capacity increases.

[0011] Moreover, as above lithium-transition-metals multiple oxides which contain nickel, and Co and Mn at least, as especially shown in claim 2 Lia Cob Mnc Mdn nickel1-(b+c+d) O2 (M) at least, it is a kind of element chosen from B, aluminum, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, and W, and the conditions of  $0 < a < 1.2$ ,  $0.1 \leq b \leq 0.5$ ,  $0.05 \leq c \leq 0.4$ ,  $0.01 \leq d \leq 0.4$ , and  $0.15 \leq b+c+d \leq 0.5$  are fulfilled. It is LiNiO<sub>2</sub> when the lithium-transition-metals multiple oxide expressed is used. nickel which can be set A kind of

element shown as the above-mentioned M besides Co and Mn permutes at least. When the electronic state in this lithium-transition-metals multiple oxide changes and it carries out by repeating charge and discharge, it is controlled that Mn is eluted in nonaqueous electrolyte and a cycle property comes to improve further.

[0012] As shown in claim 3, the reinforcement of the peak which exists in the range of  $2\theta=18.71^{\circ}\pm 0.25^{\circ}$  measured as the above-mentioned positive-electrode ingredient by fine-particles X diffraction measurement which used Cu-K $\alpha$  for X line source Moreover, I (003), It is I (104) about the reinforcement of the peak which exists in the range of  $2\theta=44.54^{\circ}\pm 0.25^{\circ}$ . When it carries out, it is I (003)/I (104). If a value uses 0.8 or more things, discharge capacity will come to improve more.

[0013] That is, as a multiple oxide of a lithium and nickel, it is LiNiO<sub>2</sub>. If Li<sub>2</sub> nickel 8O10 grade with weak occlusion and emission capacity of a lithium ion exists in others and the rate of this Li<sub>2</sub>nickel 8O10 increases, it is the above-mentioned I (003)/I (104). It is for a value to become low and for discharge capacity to fall.

[0014] In the lithium-transition-metals multiple oxide which contains nickel, and Co and Mn at least here as shown in above-mentioned claim 1 When the full width at half maximum which exists in the range of  $2\theta=18.71^{\circ}\pm 0.25^{\circ}$  degree obtains the lithium-transition-metals multiple oxide which became 0.22 degrees or less It is necessary to make homogeneity mix transition metals, such as nickel, Co, and Mn, to a lithium. for example, use the mixture which used what has a very small particle size for these raw materials that constitute this positive-electrode ingredient, and they were made to mix, or Evaporation removal of the solvent can be carried out from the solution in which these raw materials were dissolved, such mixture can be heat-treated, using the survival as mixture, and the above lithium-transition-metals multiple oxides can be obtained.

[0015] The above-mentioned lithium-transition-metals multiple oxide used for a positive-electrode ingredient here In order for turbulence of the crystal structure to decrease and to have a high discharge capacity so that the full width at half maximum which exists in the range of  $2\theta=18.71^{\circ}\pm 0.25^{\circ}$  degree is small, As it is so desirable that the above-mentioned full width at half maximum is small and is shown in claim 4 for this reason As a positive-electrode ingredient, as shown in claim 5, an alkali solution is added to the mixed solution of each salt of the transition metals which contain nickel, and Co and Mn at least. After carrying out coprecipitation of the hydroxide of each transition metals and obtaining the compound hydroxide of each transition metals, it is desirable to use the lithium-transition-metals multiple oxide which the compound hydroxide of each of these transition metals was made to mix a lithium compound, was made to calcinate this mixture, and was manufactured.

[0016] And in the lithium-transition-metals multiple oxide manufactured to it as showed to claim 5, the full width at half maximum which exists in the range of  $2\theta=18.71^{\circ}\pm 0.25^{\circ}$  degree becomes before and after 15 degrees, turbulence of the crystal structure decreases, and a still higher discharge capacity comes to be obtained in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of claim 4 using such a positive-electrode ingredient. In addition, naturally the approach of manufacturing the above-mentioned lithium-transition-metals multiple oxide used for a positive-electrode ingredient can also use the lithium-transition-metals multiple oxide with which it was not restricted to the above approaches, but the above-mentioned full width at half maximum became still smaller especially.

[0017] Moreover, in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery in this invention, a thing well-known as a negative-electrode ingredient used for that negative electrode can be used, for example, carbon materials other than lithium alloys, such as a metal lithium, Li-aluminum, Li-In, Li-Sn, Li-Pb, Li-Bi, Li-Ga, Li-Sr, Li-Si, Li-Zn, Li-Cd, Li-calcium, and Li-Ba, such as occlusion of a lithium ion, a graphite which can be emitted, corks, and an organic substance baking object, can be used.

[0018] moreover, as the above-mentioned nonaqueous electrolyte in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention Can use the well-known nonaqueous electrolyte currently used conventionally, and as a solvent in this nonaqueous electrolyte For example, ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, Vinylene carbonate, cyclopentanone, a sulfolane, a dimethyl sulfolane, The 3-methyl -1, 3-oxazolidine-2-ON, gamma-butyrolactone, Dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, Methylpropyl carbonate, butyl methyl carbonate, ethyl propyl carbonate, solvents, such as butyl ethyl carbonate, dipropyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, methyl acetate, and ethyl acetate, -- one sort -- or two or more sorts can be combined and it can use.

[0019] moreover, a solute well-known also as a solute dissolved in the above-mentioned solvent in this nonaqueous electrolyte -- it can use -- for example,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , and  $\text{LiOSO}_2\text{C}(\text{CF}_3)_3$  etc. -- a lithium compound can be used.

[0020]

[Example] In the case of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery in this example, while giving an example and explaining the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention concretely hereafter, while an early discharge capacity improves, the example of a comparison is given and it is shown clearly that a charge-and-discharge cycle property also improves. In addition, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery in this invention is not limited to what was shown in the following example, but in the range which does not change that summary, is changed suitably and can be carried out.

[0021] (Examples 1-17 and examples 1-3 of a comparison) In these examples and the example of a comparison, the lithium secondary battery which became a flat coin mold as shown in drawing 1 was produced using the positive electrode, the negative electrode, and nonaqueous electrolyte which were produced as follows.

[0022] In producing [production of positive electrode] positive electrode nickel<sub>2</sub> whose mean particle diameter is 0.05 micrometers to  $\text{LiOH}(\text{OH})\text{Co}_2(\text{OH})\text{Mn}_2\text{O}_3$  aluminum<sub>3</sub>(OH) It adds by the predetermined mole ratio, respectively. After mixing these using an Ishikawa style stone mill mortar, heat treatment is performed for this mixture at 800 degrees C to the bottom of a dry air ambient atmosphere for 8 hours. Each lithium-transition-metals multiple oxide which became a mole ratio as Li, nickel and Co, and Mn and aluminum show in the following Table 1 and 2 was produced, these were ground using an Ishikawa style stone mill mortar, and each positive-electrode ingredient with which mean particle diameter was set to about 5 micrometers, respectively was obtained.

[0023] and it becomes the weight ratio of 90:6:4, respectively about each of these positive-electrode ingredients, the acetylene black which is an electric conduction agent, and the polyvinylidene fluoride which is a binder -- as -- kneading -- each positive

electrode -- a mixture -- producing -- each positive electrode of \*\*\*\*\* -- a mixture -- respectively -- 2 t/cm<sup>2</sup> After pressurizing by the pressure and fabricating to disc-like [ with a diameter of 20mm ], under the vacuum, this was heat-treated at 250 degrees C for 2 hours, and each positive electrode was produced.

[0024] In producing [production of negative electrode] negative electrode, the rolled plate of the lithium-aluminium alloy which became predetermined thickness was pierced to disc-like [ with a diameter of 20mm ], and the negative electrode was produced.

[0025] It is LiPF<sub>6</sub> as a solute to the mixed solvent with which ethylene carbonate and dimethyl carbonate were mixed by the volume ratio of 1:1 in producing [production of nonaqueous electrolyte] nonaqueous electrolyte. It was made to dissolve at a rate of 1 mol/l, and nonaqueous electrolyte was produced.

[0026] In producing [production of cell] cell As shown in drawing 1 , while attaching in the positive-electrode charge collector 5 each positive electrode 1 produced as mentioned above, respectively, the above-mentioned negative electrode 2 is attached in the negative-electrode charge collector 6. The above-mentioned nonaqueous electrolyte is infiltrated into the separator 3 which consisted of polypropylene films of ionic permeability. Make this separator 3 intervene between each above-mentioned positive electrode 1 and a negative electrode 2, and these are made to hold, respectively in each cell case 4 formed by positive-electrode can 4a and negative-electrode can 4b. While connecting the positive electrode 1 to positive-electrode can 4a through the positive-electrode charge collector 5, the negative electrode 2 was connected to negative-electrode can 4b through the negative-electrode charge collector 6, this positive-electrode can 4a and negative-electrode can 4b were electrically insulated with the insulating packing 7, and each lithium secondary battery of examples 1-17 and the examples 1-3 of a comparison was produced.

[0027] (Example 18) nickel<sub>2</sub> whose mean particle diameter is 0.05 micrometers to LiOH in this example (OH) Co<sub>2</sub> (OH) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aluminum<sub>3</sub> (OH) It adds by the same mole ratio as the above-mentioned example 5. After mixing these using an Ishikawa style stone mill mortar, it was made to perform heat treatment to the bottom of a dry air ambient atmosphere at 800 degrees C for 20 hours, and, other than this, this mixture was boiled, therefore the lithium secondary battery was produced like the case of the above-mentioned examples 1-17 and the examples 1-3 of a comparison.

[0028] (Example 19) nickel<sub>2</sub> whose mean particle diameter is 0.05 micrometers to LiOH in this example (OH) Co<sub>2</sub> (OH) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aluminum<sub>3</sub> (OH) It adds by the same mole ratio as the above-mentioned example 5. After mixing these using an Ishikawa style stone mill mortar, it was made to perform heat treatment to the bottom of a dry air ambient atmosphere at 850 degrees C for 8 hours, and, other than this, this mixture was boiled, therefore the lithium secondary battery was produced like the case of the above-mentioned examples 1-17 and the examples 1-3 of a comparison.

[0029] (Example 20) In this example, in producing a positive electrode, in the stirred tank, prepared the mixed solution of a nickel sulfate, cobalt sulfate, and a manganese sulfate so that the mole ratio of each transition metals might become the rate of nickel:Co:Mn=0.9:0.01:0.09, and it was made to stir, throwing in a sodium-hydroxide water solution gradually in this mixed solution, and coprecipitation of the hydroxide of each transition metals was carried out. thus, empirical formula nickel<sub>0.9</sub> Co<sub>0.01</sub> Mn<sub>0.09</sub> (OH) to which some nickel atoms in nickel hydroxide have structure which was permuted by homogeneity with the cobalt atom and the manganese atom when it carries out -- two

The transition-metals compound hydroxide shown was obtained.

[0030] And this transition-metals compound hydroxide and LiOH were mixed so that Li and the total amount of a transition-metals element might serve as a mole ratio of 1:1, this mixture was heat-treated at 800 degrees C under the dry air ambient atmosphere for 8 hours, the lithium-transition-metals multiple oxide was produced, and using this lithium-transition-metals multiple oxide, while producing the positive electrode like the case of the above-mentioned examples 1-17 and the examples 1-3 of a comparison, the lithium secondary battery was produced.

[0031] (Example 21) In this example, in producing a positive electrode, in the stirred tank, prepared the mixed solution of a nickel sulfate, cobalt sulfate, and a manganese sulfate so that the mole ratio of each transition metals might become the rate of nickel:Co:Mn=0.5:0.4:0.1, and it was made to stir, throwing in a sodium-hydroxide water solution gradually in this mixed solution, and coprecipitation of the hydroxide of each transition metals was carried out. Empirical formula  $\text{nickel}_{0.5} \text{Co}_{0.4} \text{Mn}_{0.1}$  to which some nickel atoms in nickel hydroxide have structure which was permuted by homogeneity with the cobalt atom and the manganese atom when it does in this way 2 The transition-metals compound hydroxide shown was obtained.

[0032] And the lithium secondary battery was produced like the case of the above-mentioned example 20 after that.

[0033] (Example 22) In this example, in producing a positive electrode, in the stirred tank, prepared the mixed solution of a nickel sulfate, cobalt sulfate, a manganese sulfate, and an aluminum sulfate so that the mole ratio of each transition metals might become the rate of nickel:Co:Mn:aluminum=0.84:0.1:0.05:0.01, and it was made to stir, throwing in a sodium-hydroxide water solution gradually in this mixed solution, and coprecipitation of the hydroxide of each transition metals was carried out. thus, empirical formula  $\text{nickel}_{0.84} \text{Co}_{0.1} \text{Mn}_{0.05} \text{aluminum}_{0.01} (\text{OH})$  to which some nickel atoms in nickel hydroxide have structure which was permuted by homogeneity with the cobalt atom, the manganese atom, and the aluminum atom when it carries out -- two The transition-metals compound hydroxide shown was obtained.

[0034] And the lithium secondary battery was produced like the case of the above-mentioned example 20 after that.

[0035] (Example 23) In this example, in producing a positive electrode, in the stirred tank, prepared the mixed solution of a nickel sulfate, cobalt sulfate, a manganese sulfate, and an aluminum sulfate so that the mole ratio of each transition metals might become the rate of nickel:Co:Mn:aluminum=0.5:0.1:0.39:0.01, and it was made to stir, throwing in a sodium-hydroxide water solution gradually in this mixed solution, and coprecipitation of the hydroxide of each transition metals was carried out. thus, empirical formula  $\text{nickel}_{0.5} \text{Co}_{0.1} \text{Mn}_{0.39} \text{aluminum}_{0.01} (\text{OH})$  to which some nickel atoms in nickel hydroxide have structure which was permuted by homogeneity with the cobalt atom, the manganese atom, and the aluminum atom when it carries out -- two The transition-metals compound hydroxide shown was obtained.

[0036] And the lithium secondary battery was produced like the case of the above-mentioned example 20 after that.

[0037] (Example 4 of a comparison) nickel<sub>2</sub> with mean particle diameter big [ 10 micrometers and particle size ] in this example of a comparison (OH) Co<sub>2</sub> (OH) Mn 2O<sub>3</sub> aluminum<sub>3</sub> (OH) It uses. These were added by the same mole ratio as the above-

mentioned example 5 to LiOH, and, other than this, it was alike, therefore the lithium secondary battery was produced like the case of the above-mentioned examples 1-17 and the examples 1-3 of a comparison.

[0038] (Example 5 of a comparison) It sets for this example of a comparison, and mean particle diameter is nickel<sub>2</sub> with big 10 micrometers and particle size (OH) like the above-mentioned example 4 of a comparison. Co<sub>2</sub> (OH) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aluminum<sub>3</sub> (OH) It uses. After adding these by the same mole ratio as the above-mentioned example 5 to LiOH and mixing these using an Ishikawa style stone mill mortar, It was made to perform heat treatment of making this mixture hold at 800 degrees C under a dry air ambient atmosphere for 20 hours, and, other than this, was alike, therefore the lithium secondary battery was produced like the case of the above-mentioned examples 1-17 and the examples 1-3 of a comparison.

[0039] (Example 6 of a comparison) It sets for this example of a comparison, and mean particle diameter is nickel<sub>2</sub> with big 10 micrometers and particle size (OH) like the above-mentioned example 4 of a comparison. Co<sub>2</sub> (OH) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aluminum<sub>3</sub> (OH) It uses. After adding these by the same mole ratio as the above-mentioned example 5 to LiOH and mixing these using an Ishikawa style stone mill mortar, It was made to perform heat treatment to the bottom of a dry air ambient atmosphere at 850 degrees C for 8 hours, and, other than this, this mixture was boiled, therefore the lithium secondary battery was produced like the case of the above-mentioned examples 1-17 and the examples 1-3 of a comparison.

[0040] (Example 7 of a comparison) nickel hydroxide nickel (OH) which in producing a positive electrode in this example of a comparison the nickel hydroxide particle which serves as a nucleus into a nickel-sulfate water solution with a concentration of 1 N within a mixing vessel was distributed, and the flake-like sodium-hydroxide particle was supplied in this, kept solution temperature at 40 degrees C, agitating this, agitated, adding a nickel-sulfate water solution and sodium-hydroxide powder further, and became spherical -- two It obtained.

[0041] And this nickel<sub>2</sub> (OH) LiOH was mixed so that Li:nickel might serve as a mole ratio of 1:1, and the lithium secondary battery was produced after that like the case of the above-mentioned examples 1-17 and the examples 1-3 of a comparison.

[0042] (Example 8 of a comparison) spherical nickel hydroxide nickel (OH) which was obtained like the above-mentioned example 7 of a comparison in this example of a comparison in producing a positive electrode -- two It uses. This nickel<sub>2</sub> (OH) LiOH and Co<sub>2</sub> (OH) It was made to mix so that Li:nickel:Co may become the mole ratio of 1:0.8:0.2, and the lithium secondary battery was produced after that like the case of the above-mentioned examples 1-17 and the examples 1-3 of a comparison.

[0043] (Example 9 of a comparison) In this example of a comparison, it hits producing a positive electrode, and mean particle diameter is nickel<sub>2</sub> with big 10 micrometers and particle size (OH) like the above-mentioned example 4 of a comparison to LiOH. Used, it was made to mix so that Li:nickel may serve as a mole ratio of 1:1, and the lithium secondary battery was produced after that like the case of the above-mentioned examples 1-17 and the examples 1-3 of a comparison.

[0044] Here about each positive-electrode ingredient in each lithium secondary battery of the above-mentioned examples 1-23 and the examples 1-9 of a comparison While asking for the full width at half maximum which exists in the range of  $2\theta = 18.71^\circ \pm 0.25^\circ$

degree by fine-particles X diffraction measurement using Cu-Kalpha as an X line source  
2 -- reinforcement I of the peak which exists in the range of  $\theta = 18.71^{\circ} \pm 0.25^{\circ}$  degrees  
(003) 2 -- reinforcement I of the peak which exists in the range of  $\theta = 44.54^{\circ} \pm 0.25^{\circ}$  degrees (104) It asks for a peak intensity ratio  $[I(003)/I(104)]$ . from -- These results were shown according to the following Table 1 and 2.

[0045] Moreover, after making each lithium secondary battery of the examples 1-23 produced as mentioned above and the examples 1-9 of a comparison charge to charge termination electrical-potential-difference 4.25V by charging current 0.5 mA/cm, respectively, While making it discharge to discharge-final-voltage 2.75V by discharge current 0.5 mA/cm, carrying out by repeating charge and discharge by making this into 1 cycle and calculating the discharge capacity of 1 cycle eye in each lithium secondary battery It asked for the number of cycles until discharge capacity is less than 90% of the discharge capacity in 1 cycle eye, and these results were shown according to the following Table 1 and 2.

[0046]

[Table 1]

	リチウム遷移金属複合酸化物					半値幅 (°)	ピーク 強度比	サイクル数 (回)	放電容量 (mAh/g)
	Li	Ni	Co	Mn	Al				
実施例 1	1.00	0.90	0.01	0.09	0.00	0.17	1.8	150	210
実施例 2	1.00	0.90	0.09	0.01	0.00	0.18	1.5	142	205
実施例 3	1.00	0.50	0.10	0.40	0.00	0.20	1.7	147	200
実施例 4	1.00	0.50	0.40	0.10	0.00	0.22	1.3	151	202
実施例 5	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.21	0.8	192	199
実施例 6	1.00	0.74	0.20	0.05	0.01	0.20	1.2	196	201
実施例 7	1.00	0.50	0.44	0.05	0.01	0.21	1.3	188	198
実施例 8	1.00	0.74	0.10	0.15	0.01	0.18	1.7	184	205
実施例 9	1.00	0.50	0.10	0.39	0.01	0.19	1.5	186	210
実施例 10	1.00	0.74	0.10	0.05	0.11	0.19	1.4	190	197
実施例 11	1.00	0.50	0.10	0.01	0.39	0.20	1.2	189	199
実施例 12	1.00	0.89	0.05	0.05	0.01	0.19	1.8	142	202
実施例 13	1.00	0.88	0.10	0.01	0.01	0.18	1.4	140	203
実施例 14	1.00	0.85	0.10	0.05	0.00	0.16	1.3	138	198
実施例 15	1.00	0.49	0.45	0.05	0.01	0.18	1.9	145	200
実施例 16	1.00	0.49	0.10	0.40	0.01	0.20	1.6	140	201
実施例 17	1.00	0.49	0.10	0.05	0.36	0.19	1.8	139	198
実施例 18	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.20	0.7	191	185
実施例 19	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.21	0.6	190	187
実施例 20	1.00	0.90	0.01	0.09	0.00	0.15	1.7	148	224
実施例 21	1.00	0.50	0.40	0.10	0.00	0.15	1.5	149	219
実施例 22	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.15	1.2	193	212
実施例 23	1.00	0.50	0.10	0.39	0.01	0.15	1.4	189	230

[0047]

[Table 2]

	リチウム遷移金属複合酸化物					半値幅 (°)	ピーク 強度比	サイクル数 (回)	放電容量 (mAh/g)
	Li	Ni	Co	Mn	Al				
比較例 1	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.17	1.1	60	160
比較例 2	1.00	0.90	0.10	0.00	0.00	0.18	1.3	57	154
比較例 3	1.00	0.90	0.00	0.10	0.00	0.20	1.3	61	155
比較例 4	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.34	1.5	187	150
比較例 5	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.37	1.7	190	153
比較例 6	1.00	0.84	0.10	0.05	0.01	0.37	1.7	186	154
比較例 7	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.15	2.0	58	163
比較例 8	1.00	0.80	0.20	0.00	0.00	0.17	1.9	61	167
比較例 9	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.23	1.9	42	150

[0048] Consequently, if the lithium secondary battery of examples 1-23 is compared with the examples 1-3 of a comparison and the lithium secondary battery of 7-9 [ when the full width at half maximum which exists in the range of  $2\theta=18.71^{\circ}\pm 0.25^{\circ}$  degree uses the lithium-transition-metals multiple oxide which became 0.22 degrees or less as a positive-electrode ingredient ] Each lithium secondary battery which used the lithium-transition-metals multiple oxide which contains nickel, and Co and Mn at least as a positive-electrode ingredient like examples 1-23 Compared with each lithium secondary battery of the examples 1-3 of a comparison, and 7-9 using the lithium-transition-metals multiple oxide which at least one of Co and the Mn other than nickel lacks, a cycle property and an early discharge capacity were improving remarkably.

[0049] Moreover, each lithium secondary battery of examples 5 and 22 with which Li, nickel and Co, and the mole ratio of Mn and aluminum became the same in the lithium-transition-metals multiple oxide used for a positive-electrode ingredient, If each lithium secondary battery of the examples 4-6 of a comparison is compared, each lithium secondary battery of examples 5 and 22 using the positive-electrode ingredient with which the full width at half maximum which exists in the range of  $2\theta=18.71^{\circ}\pm 0.25^{\circ}$  degree became 0.22 degrees or less Compared with each lithium secondary battery of the examples 4-6 of a comparison using the larger positive-electrode ingredient of the above [ half-value width ] than 0.22 degrees, an early discharge capacity was improving remarkably.

[0050] Moreover, each lithium secondary battery of examples 1, 4, 5, and 9 with which Li, nickel and Co, and the mole ratio of Mn and aluminum corresponded in the lithium-transition-metals multiple oxide used for a positive-electrode ingredient, When each lithium secondary battery of examples 20-23 is compared, the hydroxide of each transition metals of a small particle size whose mean particle diameter is 0.05 micrometers is mixed. It compares with each lithium secondary battery of the examples 1, 4, 5, and 9 which processed this mixture and produced the positive electrode. The direction of early discharge capacity of each lithium secondary battery of the examples 20-23 which processed the hydroxide of the transition metals by which were made to

neutralize the mixed solution of each sulfate of nickel, Co, Mn, and aluminum, and were made to carry out coprecipitation of the hydroxide of each transition metals, and coprecipitation was carried out in this way, and produced the positive electrode was improving.

[0051] This adds an alkali solution to the mixed solution of the sulfate of each transition metals like each lithium secondary battery of examples 20-23. When this mixed solution was neutralized and coprecipitation of the hydroxide of each transition metals is carried out, It compares, when the hydroxide of each transition metals of a small particle size whose mean particle diameter is 0.05 micrometers is mixed, and it is  $\text{LiNiO}_2$ . A lithium transition-metals multiple oxide can be produced without spoiling structure. This sake, The part which has the crystal structure suitable for diffusion of a lithium ion increases, and an early discharge capacity is considered to have improved further.

[0052] Moreover, Lia Cob Mnc Md nickel1-(b+c+d) O2 shown in aforementioned claim 2 as the positive-electrode ingredient when the lithium secondary battery of examples 1-23 is compared (M) at least, it is a kind of element chosen from B, aluminum, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, and W, and the conditions of  $0 < a < 1.2$ ,  $0.1 \leq b \leq 0.5$ ,  $0.05 \leq c \leq 0.4$ ,  $0.01 \leq d \leq 0.4$ , and  $0.15 \leq b+c+d \leq 0.5$  are fulfilled. Each lithium secondary battery of examples 5-11, and 18, 19, 22 and 23 using the lithium-transition-metals multiple oxide expressed Compared with each lithium secondary battery of the examples 1-4 using lithium-transition-metals multiple oxides other than this, 12-17, and 20 and 21, the cycle property was improving further.

[0053] Moreover, when the lithium secondary battery of examples 1-17 is compared with the lithium secondary battery of examples 18 and 19, Reinforcement I of the peak which exists in the range of  $2\theta = 18.71 \pm 0.25$  degree (003) Reinforcement I of the peak which exists in the range of  $2\theta = 44.54 \pm 0.25$  degree (104) The positive-electrode ingredient with which the peak intensity ratio  $[I(003)/I(104)]$  became 0.8 or more The lithium secondary battery of the used examples 1-17 is  $I(003)/I(104)$ . Compared with the lithium secondary battery of the examples 18 and 19 which used the positive-electrode ingredient lower than 0.8, discharge capacity was improving further.

[0054] In addition, in the above-mentioned example, in the lithium-transition-metals multiple oxide used as a positive-electrode ingredient, although the example which used aluminum other than nickel, and Co and Mn was only shown, when a kind of element chosen from the group which consists of B, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, and W instead of aluminum is used at least, the same result is obtained.

[0055] Moreover, although the oxide and hydroxide of nickel, Co, Mn, and aluminum were used for the raw material which produces a lithium-transition-metals multiple oxide, you may make it use the nitrate of nickel, Co, Mn, and aluminum, a carbonate, a sulfate, acetate, an oxalate, etc. for this raw material in the above-mentioned example.

[0056] Moreover, you may make it use the acetate of nickel, Co, Mn, and aluminum, an oxalate, citrate, etc. in the above-mentioned examples 20-23 that the raw material to be used should just be that to which only the hydroxide of each transition metals precipitates by neutralization as a raw material which obtains a transition-metals compound hydroxide although the sulfate of nickel, Co, Mn, and aluminum was used.

[0057] Moreover, the mixed solution of the above-mentioned sulfate of nickel, Co, Mn, and aluminum is neutralized, and although the sodium-hydroxide solution was used for the alkali solution to which coprecipitation of the hydroxide of each transition metals is

carried out, you may make it this alkali solution use a lithium-hydroxide solution, a potassium hydroxide solution, a cesium hydroxide solution, etc. in the above-mentioned examples 20-23 that what is necessary is just that to which coprecipitation only of the hydroxide of each transition metals can be carried out by neutralization.

[0058] Moreover, although a sodium hydroxide is added to the mixed solution of the above-mentioned sulfate of nickel, Co, Mn, and aluminum and it was only made to carry out coprecipitation of the hydroxide of each transition metals, in this case, pH regulators, such as ammonia, are added, the generation rate of the hydroxide of each transition metals is adjusted, and each transition metals may compound-be made to beized in the above-mentioned examples 20-23 by homogeneity.

[0059]

[Effect of the Invention] In a nonaqueous electrolyte rechargeable battery [ in / as explained in full detail above / claim 1 of this invention ] As the positive-electrode ingredient, it is the lithium-transition-metals multiple oxide which contains nickel, and Co and Mn at least. Since the full width at half maximum which exists in the range of  $2\theta=18.71^{\circ}\pm 0.25^{\circ}$  measured by fine-particles X diffraction measurement using Cu-Kalpha as an X line source used the thing 0.22 degrees or less, LiNiO<sub>2</sub> which is the multiple oxide of a lithium and nickel While nickel which can be set is permuted from Co and Mn and the crystal structure is strengthened Distribution of the transition metals in the lithium-transition-metals multiple oxide which contains nickel, and Co and Mn at least became homogeneity, and the part which has the distance between layers suitable for diffusion of a lithium ion increased.

[0060] Consequently, in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery in claim 1 of this invention, while an early discharge capacity improved, the fall of the discharge capacity at the time of repeating charge and discharge was also controlled, and the cycle property improved.

[0061] Moreover, as shown in claim 2 of this invention, it is Li<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>Mn<sub>c</sub>Md<sub>d</sub>nickel<sub>1-(b+c+d)</sub>O<sub>2</sub> (M) to the above-mentioned positive-electrode ingredient. at least, it is a kind of element chosen from B, aluminum, Si, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, and W, and the conditions of  $0 < a < 1.2$ ,  $0.1 \leq b \leq 0.5$ ,  $0.05 \leq c \leq 0.4$ ,  $0.01 \leq d \leq 0.4$ , and  $0.15 \leq b+c+d \leq 0.5$  are fulfilled. When the lithium-transition-metals multiple oxide expressed was used, it improved further in the cycle property in a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0062] As shown in claim 3 of this invention, the reinforcement of the peak which exists in the range of  $2\theta=18.71^{\circ}\pm 0.25^{\circ}$  degree measured as the above-mentioned positive-electrode ingredient by fine-particles X diffraction measurement which used Cu-Kalpha for X line source Moreover, I (003), It is I (104) about the reinforcement of the peak which exists in the range of  $2\theta=44.54^{\circ}\pm 0.25^{\circ}$  degree. When it carries out, it is I (003)/I (104). When the value used 0.8 or more things, the discharge capacity in a nonaqueous electrolyte rechargeable battery improved further.

[0063] Moreover, as a positive-electrode ingredient in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of above-mentioned claims 1-3, as shown in claim 4 of this invention, as shown in claim 5 An alkali solution is added to the mixed solution of each salt of the transition metals which contain nickel, and Co and Mn at least. If the lithium-transition-metals multiple oxide which the compound hydroxide of each of these transition metals was made to mix a lithium compound, was made to calcinate this

mixture, and was manufactured is used after carrying out coprecipitation of the hydroxide of each transition metals and obtaining the compound hydroxide of each transition metals. Distribution of the transition metals in this lithium-transition-metals multiple oxide became homogeneity, the turbulence of the crystal structure decreased, and the discharge capacity in a nonaqueous electrolyte rechargeable battery improved further.

---

Drawing 1

